

INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ  
TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

DIREKTOREN: PROF. DR.-ING. DR.-ING. E. H. K. KORDINA · PROF. DR.-ING. F. S. ROSTÁSY

Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Spannstählen  
gegen Spannungskorrosion bei hohen pH-Werten; 3. Abschnitt

B I B L I O T H E K  
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz  
der Technischen Universität Braunschweig  
Beethovenstraße 52  
D-3300 Braunschweig

von

K. Kordina  
J. Neisecke  
G. Rieche

Braunschweig, 1976

Die Forschungsarbeit wurde im Auftrage des Niedersächsischen  
Sozialministers durchgeführt. Auftragsschreiben 40 40 30 vom  
6.12.1971 und 40 40 58 vom 31.07.1972.

## Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeines
2. Stand der Erkenntnis
3. Theoretische Vorstellungen
4. Experimentelle Untersuchungen
  - 4.1. Versuchsaapparatur
  - 4.2. Spannungskorrosionsversuche in  
nitrathaltigen Lösungen
    - 4.2.1. Einfluß der Nitratkonzentration
    - 4.2.2. Einfluß des Potentials
    - 4.2.3. Einfluß der Vorspannung
  - 4.3. Bruchuntersuchungen
  - 4.4. Dauerschwingversuche
  - 4.5. Diskussion der Spannungskorrosionsversuche
5. Spannungskorrosion durch Einwirkung von Rostlösern
  - 5.1. Ausgangssituation
  - 5.2. Experimentelle Untersuchungen
6. Zusammenfassung
7. Literaturverzeichnis
8. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole
9. Tabellen und Abbildungen

## 1. Allgemeines

Mit den Schreiben Az.: 40 40 30 vom 6.12.1971 und Az.: 40 40 58 (9543) vom 31.7.1972 hatte der Herr Niedersächsische Sozialminister das Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung der Herren Professoren Dr.-Ing. K. Kordina und Dr.-Ing. G. Rehm beauftragt, "Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Spannstählen gegen Spannungskorrosion bei hohen pH-Werten, 3. Abschnitt" durchzuführen.

Nachdem im Abschlußbericht zum 1. Abschnitt über die grundsätzliche Möglichkeit von Spannstahlbrüchen bei hohen pH-Werten berichtet worden war [1], wurden im 2. Abschnitt Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, eine detailliertere Kenntnis der Ursachen und Mechanismen der Versprödung und der Spannungskorrosion bei hohen pH-Werten zu erlangen [2]. Diese Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf die Klärung der Frage, welchen Einfluß die Sulfidkonzentration der die Spannstähle umgebenden Betonporenflüssigkeit auf das Spannungskorrosionsverhalten ausübt, bzw. ob eine Grenze der Sulfidkonzentration angegeben werden kann, innerhalb der keine schädigende Beeinträchtigung des Stahles mehr auftritt. Die Arbeiten der ersten beiden Abschnitte ließen erkennen, daß für die Untersuchungen des Einflusses der Konzentrationen schädigender Ionen ein definierter mechanischer Spannungszustand und eine definierte Zusammensetzung der angreifenden Prüflösungen allein noch nicht ausreichten, um reproduzierbare und damit verbindliche Ergebnisse zu gewährleisten. So zeigte sich z.B. bei den Versuchen mit CaS-Lösungen, daß sowohl Bügelproben als auch Proben unter definierter zentrischer mechanischer Spannung in völlig identischen Prüflösungen teilweise weniger als 100 h widerstanden und teilweise auch nach 1000 h noch nicht gebrochen waren. Als Ursache für diese großen Streubreiten wurde eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit des hier maßgeblichen Mechanismus der Spannungskorrosion in Verbindung mit einer über 200 mV großen Streubreite der Ruhepotentiale erkannt. Die Ergebnisse des 2. Abschnittes basieren daher auf Messungen, die in einer Versuchsanordnung durchgeführt wurden, welche die Möglichkeit bot, sowohl die zentrische mechanische Belastung der

Proben als auch das elektrochemische Potential der Spannstahlproben zeitlich konstant zu halten. Nachdem sich diese Versuchsanlage bei der Klärung des Sulfideinflusses auf die Versprödungs- und Spannungsrißkorrosion an Spannstählen bei hohen pH-Werten einwandfrei bewährt hatte, wurde in einer weiteren bauaufsichtlichen Untersuchung [3] ganz analog zu den Abschnitten [1] und [2] auch das Dauerstandverhalten von Spannstählen in alkalischer Umgebung bei Anwesenheit von Chloriden untersucht, da aufgrund theoretischer Überlegungen und einiger Tastversuche angenommen werden konnte, daß nicht nur Sulfide, sondern auch Chloride zu Spannungskorrosionserscheinungen bei hohen pH-Werten führen können. Im Spannbetonbau beruhten die bisherigen Festlegungen des zulässigen Chloridgehaltes auf Untersuchungen hinsichtlich der Lochfraßkorrosion und der flächig abtragenden Oberflächenkorrosion und boten demzufolge keinerlei Anhaltspunkte für eine Abschätzung oder Beurteilung einer Gefahr durch Spannungskorrosion unter Chlорideinfluß. Als wesentliche Einflüsse wurden daher die Chloridkonzentration und die Vorspannung der Spannstähle in die Untersuchungen einbezogen. Außerdem wurde der ganz entscheidenden Frage nachgegangen, welche Chloridkonzentrationen im Hinblick auf eine Spannungskorrosion noch als ungefährlich angesehen werden kann bzw. ob die gültigen Bestimmungen ausreichen, eine akute Gefährdung zu verhindern.

Der die Problematik des Spannungskorrosionsverhaltens von Spannstählen - unter Berücksichtigung bauaufsichtlicher Schwerpunkte - zunächst abschließende 3. Berichtsabschnitt wurde mit dem o.g. Schreiben in Auftrag gegeben. Das gesamte Versuchsprogramm trägt daher in erheblichem Maße zur Klärung des Spannungskorrosionsverhaltens von Spannstählen in betonähnlicher Umgebung (pH 12,6) bei Anwesenheit von Sulfiden, Chloriden und auch Nitraten bei. Die jeweiligen Potential-, Konzentrations- und Spannungseinflüsse auf die Standzeiten der Spannstähle bis zum Bruch bildeten das Fundament aller Untersuchungen und der daraus resultierenden Ergebnisse. Sie wurden durch metallographische und elektronenmikroskopische Zusatzuntersuchungen vervollständigt und abgesichert.

Diese hier vorgelegte, vergleichende Betrachtung der Wirkungen von Sulfiden, Chloriden und Nitraten kann insofern als umfassend und abschließend angesehen werden, da die genannten Fremdionen typisch für unterschiedliche Aggressivstoffgruppen sind.

In diesem 3. Abschnitt wird abschließend noch über eine weitere Untersuchung berichtet, die - was die Thematik "Spannungskorrosion bei hohen pH-Werten" angeht - nicht unmittelbar Gegenstand der geplanten Versuche war. Diese Arbeiten wurden daher seinerzeit weder beim o.g. Auftraggeber beantragt noch später von ihm finanziert. Sie befassen sich mit der Gefährdung von Spannstählen durch Spannungskorrosion infolge einer Behandlung mit sog. Rostlösern. Da hier in erster Linie auch ein bauaufsichtliches Problem zur Frage der Spannungskorrosion vorlag, gelangten die Verfasser zur Ansicht, daß der hier vorgelegte Abschlußbericht durch die Ergebnisse dieser letztgenannten Untersuchung sinnvoll ergänzt wird.

## 2. Stand der Erkenntnis

Während der Erhärtung des Zements entsteht durch fortschreitende Hydratation ein wasserhaltiges, jedoch starres Gel, das von Gel- und Kapillarporen durchsetzt ist. Das bei der Hydratation gebildete  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird sowohl in die Wandungen der Poren eingelagert als auch in der Porenflüssigkeit gelöst. Es ist die Ursache der hohen Alkalität ( $\text{pH} \sim 12,6$ ) der Porenflüssigkeit, die den Stahl im Beton passiviert und ihn so vor Korrosion schützt. Die Passivschicht des Stahls besteht aus einer submikroskopisch dünnen, elektronenleitenden Schicht (lösungsseitig  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , darunter  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), die die anodische Teilreaktion (Metallauflösung) nahezu vollkommen verhindert, während die kathodische Teilreaktion (z.B. Sauerstoffreduktion) nahezu ungehindert ablaufen kann [4, 5]. Stahl ist also in alkalischen Lösungen bzw. Beton infolge der Ausbildung einer stabilen Passivschicht gegen Korrosion hinreichend geschützt, sofern keine korrosionsfördernden Ionen vorhanden sind. Auch Spannungskorrosionserscheinungen an Spannstählen in zusatzfreien Betonen bzw. zusatzfreien alkalischen Lösungen sind nach dem bisherigen Erkenntnisstand praktisch auszuschließen [6, 7].

Nun sind in den letzten Jahrzehnten Schäden an Spannbetonbauteilen bekannt geworden, die teilweise das Versagen der gesamten Konstruktion zur Folge hatten [8 - 22]. Diese Häufung von Schadensfällen löste zwangsläufig eine große Anzahl von Untersuchungen aus (vgl. z.B. [13, 14, 23 - 26]), die vielfach eine Klärung der Schadensursachen erbrachten. Allgemein konnte das Problem des Spannungskorrosionsverhaltens von hochfesten Spannstählen im Beton jedoch nicht befriedigend gelöst werden, da die Untersuchungen nicht in alkalischen Lösungen durchgeführt wurden. Die bei den genannten Untersuchungen als Ursache der Spannungskorrosion ermittelte Wasserstoffversprödung wird von den jeweiligen Autoren nur für pH-Werte  $< 8,8$  für möglich erachtet. Das ist aus theoretischen Gründen nicht befriedigend und läßt außerdem die aus der Praxis gewonnenen Erfahrungen unberücksichtigt, daß auch Schäden in Beton hoher Alkalität auftraten (vgl. z.B. [7 - 9, 14, 15]). Auch die im 1. Abschnitt durchgeführten Versuche in alkalischen, sulfidhaltigen Lösungen hatten gezeigt, daß grundsätzlich unter derartigen Korrosionsbedingungen Spannstahlbrüche infolge Spannungskorrosion auftreten können.

Über die Spannungskorrosion unter Sulfideinfluß wird ausführlich im 1. und 2. Abschnitt dieses Gesamtversuchsprogramms (vgl. [1] und [2]) berichtet. An dieser Stelle kann daher zur ausführlicheren Information auf diese Arbeiten verwiesen werden. Festgehalten soll hier lediglich, daß speziell das Spannungskorrosionsverhalten von Spannstählen in alkalischen Medien (pH 12,6) unter Sulfideinfluß in der Literatur nicht beschrieben wurde, obwohl es natürlich einige Arbeiten gibt, die in diesem Zusammenhang bereits einige grundlegende Phänomene klären (vgl. z.B. [4]). Bisher gab die Literatur auch noch keine eindeutige Antwort auf die Frage bezüglich des Verhaltens von Sulfiden im Beton unter Einwirkung der Atmosphäre. Einerseits besteht die Meinung, daß das CaS des HOZ nicht oxidierbar ist [27], andererseits wird dagegen auch die Meinung vertreten, daß Sulfide im Zementstein durch das  $O_2$  der Luft in sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen überführt werden [28]. Im Inneren von Hüllrohren werden aber

derartige Umwandlungen infolge des Luftabschlusses nicht zu erwarten sein, so daß Sulfide - einmal durch den Zement eingebracht - auch in der Umgebung der Spannstähle vorhanden sein können. Zusammenfassend zum Komplex der Wirkung von Sulfiden in Beton auf Spannstähle ließ sich aufgrund vorliegender Erfahrungen sagen, daß Spannstahlbrüche unter diesen Bedingungen grundsätzlich auftreten können. Der genauere Mechanismus dieses Bruchvorganges (Wasserstoffversprödung oder aber anodisch ablaufende Spannungskorrosion) war in keiner Weise geklärt. Hier haben die Arbeiten des 1. und 2. Abschnittes ganz erheblich zur Aufklärung der noch offenen Fragen beitragen können.

Über die Spannungskorrosion unter Chlorideinfluß wurden in dem zwischenzeitlich ebenfalls vorliegenden Abschlußbericht [ 3 ] ausführliche Angaben gemacht. An dieser Stelle soll daher nur kurz darauf hingewiesen werden, daß die korrosionsschützende Wirkung der Passivschicht auf Stahl in alkalischem Beton oder in wäßrigen Medien mit hohen pH-Werten durch die Anwesenheit von freien Chloriden stark beeinträchtigt wird. Es wurde daher zunächst der Versuch unternommen, eine Grenzkonzentration der Chloride in Beton anzugeben, unter der eine Korrosionsgefährdung des Stahl nicht mehr zu erwarten ist. Da eine derartige Angabe aber gerade im Beton wegen der Möglichkeit einer Bildung von sog. Friedel'schen Salzen im allgemeinen nicht möglich ist, hatte man sich sicherheitshalber dazu entschlossen, bei Spannbetonkonstruktionen die Zugabe von Chloriden grundsätzlich zu untersagen. Der Chloridgehalt des Anmachwassers wurde auf 300 mg  $\text{Cl}^-$  pro Liter beschränkt. Da diese Forderung in vielen Fällen nicht erfüllt wird, ergab sich auch hier die dringende Notwendigkeit, den Mechanismus einer möglichen Spannungskorrosion für den Fall der alkalischen Umgebung zu erkennen.

Die dazu in der Literatur beschriebenen Untersuchungen führten oft zu widersprüchlichen Ergebnissen; die Ursache dafür wurde in der Potentialabhängigkeit der Spannungskorrosion unter Chlorideinfluß vermutet. Insgesamt gesehen lagen in der Literatur praktisch keine aussagekräftigen Untersuchungen über den Einfluß von elektrochemischen Potential, mechanischer Spannung und Chloridkonzentration

auf den Spannungskorrosionsmechanismus unter Chlorideinfluß vor. Dieser Tatbestand war Anlaß für die zum Thema "Gefährdung von Spannstählen durch Spannungskorrosion unter Chlorideinwirkung bei hohen pH-Werten" durchgeführte Untersuchungen [3] .

Zur Frage der Spannungskorrosion unter Nitrateinfluß bei hohen pH-Werten lagen in der Literatur ebenfalls noch keine Ergebnisse vor. Dagegen existierten viele Spannungskorrosionsuntersuchungen in siedenden, reinen Calciumnitratlösungen: Grundlagenuntersuchungen zu diesem Korrosionsmechanismus sind von H.-J. Engell, A. Bäumel und K. Bohnenkamp [29] durchgeführt worden. Mit dem Spannungskorrosionsverhalten von Betonstählen unter diesen Korrosionsbedingungen befassen sich Arbeiten von G. Rehm und U. Nürnberger [30, 31] . In einer weiteren Arbeit werden von ihnen auch hochfeste Stähle untersucht, für die ein anderer Spannungskorrosionsmechanismus besteht als für weiche Stähle: Für die Zerstörung von weichem Eisen, die überwiegend durch eine anodische Auflösung erfolgt, ist die Rißausbreitung geschwindigkeitsbestimmend, während für hochfeste Spannstähle, für die ein Sprödbruchmechanismus angenommen wird, die Inkubationszeit die Lebensdauer bestimmt [32] .

Der Literatur zufolge muß mit Spannungskorrosion von Betonstählen [31] und Spannstählen [32] im Nitrattest bei Raumtemperatur gerechnet werden, wenn die Nitratkonzentration  $> 1 \%$  ist. Darüber hinaus geht aus den zitierten Arbeiten hervor, daß in reinen Nitratlösungen und Prüfung bei Temperaturen  $< 40^{\circ}\text{C}$  die bei den Laborversuchen benutzten hochkonzentrierten Lösungen keineswegs die kritischsten Versuchsbedingungen darstellen. So wurde festgestellt, daß sich in Abhängigkeit von der Konzentration ein Minimum der Beständigkeit (ausgedrückt durch die Aktivierungsenergie) einstellt, was auch mit den Ergebnissen von W. Lehnert [33] übereinstimmt.

An weichen Stählen kann im karbonatisierten Beton bereits mit Schadensfällen gerechnet werden, wenn der den Stahl umgebende Beton Nitratgehalte um  $0,01 \%$  aufweist [31] . Den Untersuchungen an weichen (Beton-)Stählen in  $\text{Ca}(\text{NO})_3$ -Lösungen zufolge, ist die



Lebensdauer für pH-Werte  $> 9,5$  etwa 4-mal so groß wie bei pH-Werten zwischen 5,5 bis 9,5, was sich mit den Ergebnissen von W. Räderker und H. Gräfen [34] deckt. Dieses Ergebnis ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei hohen pH-Werten unter dem Einfluß des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eine vollständige Passivschicht gebildet wird, die gegenüber dem Angriff von Nitraten sehr beständig ist.

Gemäß den bislang bekannten Untersuchungen bleibt das Spannungs-korrosionsverhalten von Spannstählen für die Verhältnisse im Beton - besonders in nicht karbonatisiertem - bei Anwesenheit von Nitraten weitgehend ungeklärt. Die an Betonstählen erzielten Ergebnisse können zwar einige Hinweise geben, jedoch ist es wegen des bei Spannstählen zu erwartenden Spannungskorrosions-vorgangs erforderlich, entsprechende Versuche auch mit diesen Stählen durchzuführen und den Korrosionsmechanismus zu erforschen. Über diese Untersuchungen wird hier berichtet.

### 3. Theoretische Vorstellungen

Innerhalb einer großen Zahl experimentell-phänomenologischer Untersuchungen wird von einigen Autoren auch der Versuch unternommen, den Mechanismus der Spannungskorrosion theoretisch zu deuten. Dabei muß natürlich zwischen der kathodisch geförderten und der anodisch geförderten Spannungskorrosion unterschieden werden [29, 35 - 35]. Voraussetzung ist dabei jedoch in beiden Fällen immer eine ausreichende Konzentration derjenigen Ionen auf der Metall-(Elektroden-) oberfläche, die die jeweiligen Spannungskorrosionsmechanismen auslösen und fördern können.

Die Anreicherung eines Stoffes (hier: korrosionsfördernde Ionen) in einem Phasengrenzgebiet (hier: Metalloberfläche) über seine Konzentration in den einzelnen Phasen hinaus läßt sich durch physikalische, chemische und elektrostatische Adsorptionsvorgänge erklären. Mann kann also im Hinblick auf die o.g. Voraussetzungen für das Auslösen einer Spannungskorrosion annehmen, daß dem eigentlichen Korrosionsvorgang zunächst ein Adsorptionsvorgang vorausgeht, wobei die Oberflächenkonzentration der jeweils betrachteten

Ionenart von deren spezifischen Eigenschaften, von ihrer Konzentration in der das Metall umgebenden Lösung und vom Potential des Metalls abhängig ist. Die Richtigkeit dieser Vorstellung wird bereits von einigen Autoren angedeutet [45, 46] .

Bezüglich einer Beschreibung von Adsorptionsvorgängen in Abhängigkeit vom Potential des Metalls (allg. Elektrodenpotential) sind bisher nur wenige Arbeiten bekannt geworden (vgl. z.B. [47] ). Für  $\text{Cl}^-$ -Ionen ergab sich erwartungsgemäß, daß die Konzentration adsorbierter Ionen mit steigendem Potential an der Elektrodenoberfläche zunimmt. Im Rahmen derartiger Untersuchungen konnte auch nachgewiesen werden, daß offenbar eine konkurrierende Adsorption zwischen  $\text{Cl}^-$ -Ionen einerseits und  $\text{SO}_4^{2-}$  - und  $\text{OH}^-$ -Ionen besteht [48] . Vergleicht man die elektrische Polarisierbarkeit verschiedener Ionen miteinander, lassen sich deutliche Unterschiede feststellen: Die Adsorptionsfähigkeit nimmt von  $\text{F}^-$  ausgehend über  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{S}^{2-}$  deutlich zu. Lediglich die Reihenfolge zwischen  $\text{J}^-$  und  $\text{S}^{2-}$  ist noch nicht eindeutig geklärt. Daraus läßt sich beispielsweise folgern, daß mit steigendem Potential  $\text{Cl}^-$ -Ionen gegenüber  $\text{OH}^-$ -Ionen und schließlich  $\text{NO}_3^-$ -Ionen gegenüber  $\text{Cl}^-$ -Ionen bevorzugt adsorbiert werden. Diese Vorstellung wurde durch die Lochfraßanfälligkeit bestätigt.

Über den Mechanismus der Spannungskorrosion gibt es in der Literatur die verschiedensten Auffassungen. Eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Spannungskorrosion ist jedoch immer das Vorhandensein einer schützenden Deckschicht auf der Metalloberfläche [42, 45, 49] . Diese Deckschichten können die notwendige Konzentration des Angriffs auf die Spitze der sich bildenden und ausbreitenden Risse bewirken. Dieser Vorgang wird besonders dann sehr wirksam, wenn rißfreie Metalloberfläche und auch die Rißflanken eines sich bildenden Risses eine vollständige Deckschicht aufweisen während die Rißspitze deckschichtfrei bleibt. Ausgelöst kann der Spannungskorrosionsmechanismus also nur werden, wenn ein Durchbruch bzw. eine Zerstörung der Deckschicht (Passivschicht) erreicht wird. Dafür lassen sich zwei Möglichkeiten angeben:

- a) Durch Grobgleitung reißt das Material auf.
- b) Infolge geeigneter Polarisierung und einer ausreichend hohen Konzentration entsprechender Ionen wird die Deckschicht abgebaut oder lokal zerstört.

Der Effekt a) mag für viele Fälle als zutreffende Erklärung der Vorgänge anzusehen sein; daneben gibt es jedoch eine Reihe deutlicher experimenteller Hinweise dafür, daß auch der Effekt b) von Bedeutung sein kann [44].

Unter Hinzuziehung einer atomistischen Betrachtungsweise läßt sich die Rißausbreitung unter Berücksichtigung der Einwirkung adsorbierter Ionen an der Rißspitze recht geschlossen darstellen (vgl. [42]). Wesentlich ist dabei, daß das spannungskorrosionsfördernde Ion direkten Zugang zur Rißspitze hat und dort die Bindungskräfte zwischen den Metallatomen im Bereich der Rißspitze herabsetzt. Obwohl der Mechanismus der Einwirkung adsorbierter Ionen auf die Trennfestigkeit  $\sigma_0$  zwischen den Metallatomen im Rißgrund (bzw. allgemein auf die Bindungskräfte) noch nicht vollständig geklärt ist, läßt sich der wesentliche Unterschied in der Wirksamkeit verschiedener Ionen in ihrer unterschiedlich starken adsorptiven Bindung sehen. Auch der Durchmesser der adsorbierten Ionen wird dabei einen Einfluß ausüben. So kann z.B. erwartet werden, daß das relativ große  $\text{NO}_3^-$ -Ion im Vergleich zu dem  $\text{Cl}^-$ -Ion trotz einer höheren Polarisierbarkeit einen geringeren Einfluß auf die Bindungskräfte der Metallatome an der Rißspitze ausübt als das  $\text{Cl}^-$ -Ion. Bezüglich der Sulfide läßt sich vermuten, daß die Bindung zwischen Metallatom und Schwefelatomen stärker ist als die zwischen den Metallatomen, was eine deutliche Abminderung der Trennfestigkeit  $\sigma_0$  zwischen den Metallatomen an der Rißspitze zur Folge hätte. Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild:

Die Spannungskorrosion von Spannstählen in alkalischen Elektrolyten geht von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Einwirkung mechanischer Spannung auf den Stahl
2. Anwesenheit kapillaraktiver (spannungskorrosionsfördernder) Ionen im Elektrolyten

### 3. Bedeckung der Stahloberfläche mit einer Passivschicht.

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Adsorptionsvorgänge läßt sich der Spannungskorrosionsvorgang als eine Konsequenz von drei nacheinander und nebeneinander ablaufenden Vorgängen deuten, nämlich

- a) die Adsorption der spannungskorrosionsfördernden Ionen auf der Stahloberfläche und ihre Beeinflussung bzw. lokale Durchdringung der Passivschicht,
- b) die Bildung von "Rißkeimen" auf der Stahloberfläche infolge Adsorption der spannungskorrosionsfördernden Ionen und
- c) die Rißentstehung und die Ausbreitung der Risse unter Einwirkung der adsorbierten Ionen bis zum Bruch.

Die Passivschicht von Spannstählen in alkalischer Umgebung mit einer dem Porenelektrolyten des Betons gleichen Alkalität kann ohne Einwirkung bestimmter Ionen als ausreichend dicht zum Schutz des Stahls gegen Korrosion angesehen werden. Da die durch Adsorption auftretenden Einflüsse auf die Metalloberfläche nur auf die nächsten Atome beschränkt sind, ist eine Einwirkung auf den Stahl selbst nur durch eine zumindest lokale Zerstörung oder Durchdringung der Passivschicht denkbar. Die aggressiven Ionen können einerseits als Folge der bereits beschriebenen konkurrierenden Adsorption die Passivschicht durchdringen oder - bei entsprechend hoher Konzentration von adsorbierten Ionen auf der Passivschicht, die bei Eisen elektronenleitend ist - die Stabilität der Passivschicht beeinträchtigen und zur Beseitigung der Passivschicht führen.

Dort, wo die spannungskorrosionsfördernden Ionen infolge der beschriebenen Vorgänge durch Adsorption direkt an die Eisenatome der Stahloberfläche angelagert werden, kommt es zu jenen Einflüssen auf die metallische Oberfläche, die schließlich zu

einer Rißkeimbildung führen. Vom thermodynamischen Standpunkt aus kann die Rißkeimbildung als eine Vergrößerung der Oberfläche unter mechanischer Spannung angesehen werden, die durch die Abminderung der Oberflächenspannung (spezifische Oberflächenenergie) des Stahls unter Einwirkung der adsorbierten kapillaraktiven Ionen ermöglicht wird und zunächst als reversibel anzusehen ist.

Wie bereits von anderen Autoren diskutiert wird [42], kann die weitere Aufweitung des Rißkeims zu einem bleibenden Riß und seine weitere Ausbreitung nicht über die adsorptionsbedingte Abminderung der Oberflächenspannung erklärt werden, da selbst eine bedeutende Abnahme der Oberflächenspannung wegen der wesentlich größeren Verformungsarbeit nur zu einer völlig unbedeutenden Verringerung der Sprödbbruchspannung  $\sigma$  führen würde. Thermodynamische Vorstellungen können daher die eigentliche Rißbildung nicht erklären. Hier ist es die atomistische Vorstellung von der Einwirkung adsorbierter Ionen auf die Atome der Rißspitze, die diesen Teilschritt des Spannungskorrosionsvorgangs erklärt. Die Adsorption der spannungskorrosionsfördernden Ionen vermindert die Bindungskräfte der Eisenatome an der Rißspitze und verringert auf diese Weise das Verhältnis  $\sigma_0/\tau_0^*$ , wodurch die Neigung zur Sprödbbruchbildung in Normalspannungsrichtung zunimmt.

Die unterschiedliche Wirksamkeit verschiedener spannungskorrosionsfördernder Ionen ergibt sich aus der Stärke ihrer adsorptiven Bindung an die Eisenatome der Stahloberfläche, die durch die Ionenladung und vor allem durch die Polarisierbarkeit der Ionen bestimmt ist.

Die beschriebenen Vorgänge konkurrieren, wobei die jeweiligen Verhältnisse (Potential, Elektrolyt, Spannung, Werkstoff) bestimmen, welcher Schritt geschwindigkeitsbestimmend für den

---

\*)  $\tau_0$  = Spannung, die nötig ist, um eine Abgleitung an der Rißspitze längs der am günstigsten orientierten Gleitebene hervorzurufen.

Fortschritt der Spannungskorrosion ist. Das verbindende Element aller Teilvorgänge ist ihre ausgeprägte Potentialabhängigkeit, die durch die jeweils vorliegende potentialabhängige Ionenadsorption bedingt ist.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sollen dazu beitragen, auch den Einfluß von Nitraten im Beton auf das Spannungskorrosionsverhalten von Spannstählen zu klären. Die dabei ablaufenden Vorgänge können in Relation zu den bereits beschriebenen Untersuchungen (vgl. [1], [2], [3] ) gesehen werden und tragen damit insgesamt zu einem besseren Verständnis der Spannungskorrosionsvorgänge in Beton unter Einwirkung unterschiedlicher, diese Korrosion fördernder Fremdionen bei.

Als Versuchswerkstoff wurde ein vergüteter Spannstahl St 145/160, Ø 5,2 mm, mit Rippen gewählt. Die mechanischen Kennwerte dieses Stahls sind in Tab. I angegeben. Die Versuche wurden in der gleichen Anlage durchgeführt wie die Untersuchungen des 1. Abschnittes [2] und die Arbeiten über die Gefährdung von Spannstählen durch Chloride [3] . Wegen des auch zusammenfassenden Charakters des hier vorgelegten 3. und letzten Abschnitts soll auf die Apparatur noch einmal kurz eingegangen werden.

##### 4.1. Versuchsaapparatur

Die Versuchsanlage (vgl. Abb. 1) gestattete es, sowohl die mechanische Belastung (zentrisch) der Spannstahlproben als auch das elektrochemische Potential der Probe zeitlich konstant zu halten. Die mechanische Belastung erfolgte in einem Belastungsrahmen durch Tellerfedern, die so angeordnet waren, daß sie die durch Dehnungen der Probe verursachten Laständerungen klein hielten (degressive Kennlinie). Die Belastung selbst wurde über eine Spannmutter aufgebracht und damit auch konstant gehalten. Die Änderungen der Nennlast blieben daher bei allen Versuchen  $< 1\%$  der Ausgangslast  $P_0$ .

Die Spannstahlprobe wurde mit ihrer natürlichen Oberfläche in die Belastungsvorrichtung eingesetzt und mit Spannverankerungen im oberen und unteren Einspannkopf gehalten. Der obere Einspannkopf war mit der Spindel verbunden, die den Belastungsrahmen durchsetzte und über die Spannmutter die Last auf die Tellerfedern übertrug. Der untere Einspannkopf war über einen mit Dehnungsmeßstreifen versehenen Zugstab mit dem Spannrahmen verbunden. Die Kraftmessung erfolgte, nach einer Eichung, über diese Dehnungsmeßstreifen mit Hilfe einer manuellen Kompensationsbrücke.

Die Proben waren der Prüflösung auf einer Länge von  $l = 30$  mm frei ausgesetzt, während der Stahl im übrigen Bereich mit einem Kunststoffrohr abgedeckt wurde. Über eine Haber-Luggin-Kapillare und eine gesättigte Kalomelektrode erfolgte die Bestimmung des Probenpotentials. Für die potentiostatisch ausgeführten Versuche kamen verschiedene Wenking-Potentiostaten zur Anwendung, die über eine Platin-Gegenelektrode der Probe den entsprechenden Polarisationsstrom einprägen konnten. Je nach den vorgesehenen Versuchsbedingungen wurde die Prüflösung an Sauerstoff oder nachgereinigtem Stickstoff unter einem Gasdruck von 1 atm gesättigt. Die Standzeit der Probe bis zum Bruch registrierte ein elektrisch betriebener Zähler.

Mit dieser Versuchsanordnung könnten für die verschiedenen Fragestellungen die Standzeitabhängigkeiten ermittelt werden. Darüber hinaus wurde in anderen Versuchen der Spannungskorrosionsvorgang nach festen Zeiten abgebrochen, um den Zustand der Probe in Abhängigkeit von Prüflösung und Belastungsdauer untersuchen zu können (vgl. Kap. 4.4.) .

Die mechanische Belastung wurde immer auf die Streckgrenze  $\sigma_{0,2}$  bezogen, die jeweils an einem der Probe benachbarten Probenstück ermittelt wurde. Die Angaben der mit Hilfe der Kalomelektrode ermittelten Probenpotentiale sind - wie in der Literatur bevorzugt - auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Nach dem Einsetzen des Versuchsbehälters und der Probe unter einer Belastung von  $< 5\%$  der vorgesehenen Prüflast wurde die Prüflösung eingefüllt, die Gasspülung begonnen und zur Einstellung des Ruhpotentials 10 min abgewartet. Anschließend erfolgte die potentiostatische Vorgabe des Prüfpotentials und das Aufbringen der Prüflast innerhalb von 10 min. Die Standzeit rechnete jeweils vom Zeitpunkt des Erreichens der vorgesehenen Prüflast.

Für die Versuchsdurchführung stand ein klimatisierter Raum zur Verfügung, so daß alle Versuche bei  $T = 20^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden konnten.

#### 4.2. Spannungskorrosionsversuche in nitrathaltigen Lösungen

Wie schon im 1. Abschnitt und bei den entsprechenden Versuchen mit Chloriden wurde auch hier mit der Untersuchung des Einflusses der Konzentration begonnen. Bei einer geeignet erscheinenden Konzentration wurden dann die Potentialabhängigkeit und der Einfluß der Vorspannung studiert.

##### 4.2.1. Einfluß der Nitratkonzentration

Um zunächst einen orientierenden Überblick über die unter Nitrat-einfluß zu erwartenden Vorgänge zu bekommen, wurde unter sonst konstanten Bedingungen der Einfluß der Nitratkonzentration in  $\text{O}_2$ -gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen (pH 12,6) auf die Standzeit der Spannstahlproben untersucht. Die übrigen Versuchsbedingungen wurden zunächst so gewählt, daß sie eine starke Beschleunigung der Korrosionsvorgänge erwarten ließen ( $U = + 950 \text{ mV}$ ;  $\sigma = 0,85\sigma_{0,2}$ ).

Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen stellte sich für die Abhängigkeit der Standzeit von der Nitratkonzentration ein Minimum im Bereich  $C_{(\text{NO}_3)^-} = 0,1 \text{ m/l}$  bei einer Standzeit von 15 h ein (s. Abb. 2). Für größere Konzentrationen nahm die Standzeit zu. Für kleinere Konzentrationen bis etwa  $0,03 \text{ m/l}$  änderte sich die



Standzeit nicht wesentlich. Wurde diese jedoch weiter verringert, so trat schließlich unterhalb 0,02 m/l ein starker Sprung der Standzeit ein. Bei  $C_{(\text{NO}_3)^-} = 0,01 \text{ m/l}$  war für die Probe auch nach 660 h noch kein Bruch eingetreten.

#### 4.2.2. Einfluß des Potentials

Die Potentialabhängigkeit der Standzeit wurde bei derjenigen Konzentration untersucht, die im Minimum der Konzentrationsabhängigkeit der Standzeit lag (Abb. 2) und bei der bereits ein Normalspannungsbruch im Ansatz zu erkennen war, was auf einen wirklichen Spannungskorrosionsbruch hindeutet. Diese Nitratkonzentration lag bei 0,03 m  $(\text{NO}_3)^-/\text{l}$ . Die Lösung wurde mit  $\text{O}_2$  gesättigt. Die Prüfungen wurden bei einer Belastung von  $\sigma = 0,85\sigma_{0,2}$  durchgeführt.

Die Ergebnisse, die in Abb. 3 dargestellt sind, zeigen im gesamten Potentialbereich erhebliche Streuungen. Daher wurde in der graphischen Darstellung nicht versucht, eine funktionale Abhängigkeit anzugeben. Statt dessen wurden die beiden Einhüllenden eingezeichnet, zwischen denen nahezu alle Meßergebnisse liegen. Die Potentialabhängigkeit wird daraus wenigstens qualitativ deutlich: Für Potentiale  $\geq + 700 \text{ mV}$  ergab sich innerhalb der Standzeitstreuung keine Abhängigkeit vom Potential; unterhalb + 700 mV nahm dann die Standzeit mit fallendem Potential deutlich zu, so daß bei + 350 mV die Proben eine Standzeit von 500 h ohne Bruch überstanden. Zwischen + 350 mV und + 100 mV traten sowohl gebrochene als auch nicht gebrochene Proben auf. Für Potentiale  $< + 100 \text{ mV}$  sind keine Brüche mehr zu erwarten. Der Bereich der Ruhpotentiale erstreckt sich unter diesen Korrosionsbedingungen von - 220 mV bis 0 mV und ist damit um wenigstens 100 mV, also relativ deutlich, vom Bruchbereich der Proben getrennt.

#### 4.2.3. Einfluß der Vorspannung

Aus der Spannungsabhängigkeit der Spannungskorrosionsvorgänge werden sich, unter Verwendung der geschilderten theoretischen Vorstellungen, wichtige Schlüsse ziehen lassen. Darüber hinaus

gibt diese Spannungsabhängigkeit wertvolle Informationen für die Praxis. Alle Versuchsparameter - mit Ausnahme der Vorspannung - wurden so gewählt, daß möglichst ungünstige Bedingungen vorlagen, um Brüche innerhalb möglichst kurzer Zeiten zu erhalten. Das Probenpotential betrug  $U = + 950 \text{ mV}$ , und der an  $\text{O}_2$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  gesättigten Lösung wurde Nitrat in der Konzentration von  $0,03 \text{ m (NO}_3\text{)}^-/1$  zugefügt.

Die Abb. 4 gibt die Ergebnisse wieder. Naturgemäß führte eine Erhöhung der Belastung zu einer Verminderung der Standzeit. Bei etwa  $0,7\sigma_{0,2}$  besitzt die gemessene Kennlinie einen Wendepunkt: Unterhalb dieser Belastung nimmt die Standzeit etwa parabolisch mit fallender Belastung zu. Oberhalb von  $0,7\sigma_{0,2}$  fällt die Standzeit etwa parabolisch mit steigender Belastung ab. Bemerkenswert ist, daß die beiden unterschiedlich gekrümmten Parabeln direkt, ohne einen linearen Bereich, ineinander übergehen. Eine Grenzspannung dürfte im Bereich  $0,15\sigma_{0,2} < \sigma_{\text{Gr}} < 0,25\sigma_{0,2}$  liegen, da bei  $0,25\sigma_{0,2}$  noch ein Bruch erzielt wurde, während bei  $0,15\sigma_{0,2}$  kein Bruch mehr nachgewiesen werden konnte.

Die gebrochenen Proben ließen eine deutliche Abhängigkeit des verbliebenen Querschnitts von der aufgetragenen Belastung bzw. von der Standzeit erkennen. Mit sinkender Belastung nahm die Tiefe der oberflächlichen Abtragung immer stärker zu. Die Querschnittsverminderung ging offenbar jeweils soweit, bis die Belastung im Restquerschnitt den Bruch auslösen konnte. Infolge des lokal unterschiedlich korrosiven Angriffs war hier eine genauere Analyse nicht möglich, jedoch wird diese Frage nochmals in der Diskussion aufgegriffen (vgl. Kap. 4.5.) .

#### 4.3. Bruchuntersuchungen

Die in den Dauerstandversuchen unter der Einwirkung von Sulfiden, Chloriden und Nitraten aufgetretenen Spannungskorrosionsbrüche wurden jeweils eingehenden makroskopischen und mikroskopischen Bruchuntersuchungen unterzogen (vgl. auch [2] und [3] ). Eingesetzt wurde dabei neben dem Lichtmikroskop auch ein Rasterelektronenmikroskop.

Spannungskorrosionsbrüche weisen normalerweise drei deutlich unterschiedliche Bereiche auf (vgl. Abb. 5). Der dort dargestellte Bereich 1 ist der durch Spannungskorrosion zerstörte Querschnittsanteil. Dieser Bruch verläuft senkrecht zur angreifenden Normalspannung und kann beispielsweise schon durch eine andere Färbung vom Restbruch (Bereich 2 und 3) unterschieden werden. Dabei ist Bereich 2 der an der Spitze des Spannungskorrosionsbruches - infolge eines ebenen Dehnungszustandes - entstehende, makroskopisch verformungsarme Restbruch während Bereich 3 von den sog. Scherlippen gebildet wird, die nahezu bei jedem Zugversuch auftreten. Die Scherlippen stimmen makroskopisch mit den Ebenen der größten Schubspannungen überein und bilden infolge der sich an der Probenoberfläche einstellenden Randbedingungen für die Spannungen einen Winkel von ca.  $45^{\circ}$  mit der Drahtachse. Die Größe der Bereiche 1, 2 und 3 relativ zueinander war bei den Spannungskorrosionsversuchen unter Einwirkung von Sulfiden, Chloriden und Nitraten jeweils von den Versuchsbedingungen abhängig.

Bei Sulfiden ergab sich mit abnehmender Vorspannung eine Zunahme des Normalspannungsbruchbereiches. Konzentration und Potential waren auf das Bruchbild ohne Einfluß [2] .

Unter Einwirkung von Chloriden zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Bruchbildes sowohl von Konzentration und Potential als auch von der Vorspannung [3] .

Bei den Spannungskorrosionsversuchen unter Nitratinfluß traten praktisch nur Scherbrüche ohne Normalspannungsbruch auf (vgl. Abb. 6). Nur in einigen Fällen zeigten sich auch geringe Anteile eines Normalspannungsbruches, was jedoch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann.

Wie die vorangegangenen Untersuchungen [1] , [2] , und [3] ergaben, erfolgte der Bruchausgang unter der Einwirkung von Sulfiden und Chloriden jeweils von lochfraßartigen Vertiefungen aus. Bei Sulfiden entstanden diese Lochfraßstellen offenbar durch ein

Herauslösen von Diffusionskörnern aus der randentkohlten Oberflächenzone des Stahls. Im Vergleich zu den Sulfiden sind die Lochfraßstellen bei Chlorideinwirkung häufiger und weisen außerdem eine größere Tiefe auf.

Nitrate bewirken dagegen - wie sich in diesem letzten Versuchsabschnitt zeigte - einen gleichmäßigen Angriff der Stahloberfläche, ohne daß sich mikroskopische Lochfraßstellen ausbilden (vgl. Abb. 7). Es traten daher nur reine Scherbrüche auf, bei denen ein typischer Bruchausgang nicht feststellbar war.

#### 4.4. Dauerschwingversuche

Für Dauerschwingversuche wurden solche Proben herangezogen, die infolge eines nicht vorhandenen oder aber nur geringen Korrosionsangriffes den Spannungskorrosionsversuch ohne Bruch überstanden hatten. Diese Untersuchungen waren erforderlich, da ein ohne Bruch überstandener Standzeitversuch noch keine sichere Aussage darüber ermöglicht, ob sich im Versuch nicht trotzdem nennenswerte Änderungen der Gebrauchseigenschaften eingestellt haben.

Im Vorversuch wurde die Dauerschwingfestigkeit  $\Delta\sigma$  des verwendeten Spannstahles zu  $40 \text{ kp/mm}^2 < \Delta\sigma < 42 \text{ kp/mm}^2$  ermittelt (vgl. Abb. 8). Die Wahl der geeigneten Schwingbreite für die eigentlichen Dauerschwingversuche an dem Spannungskorrosionsversuch entnommenen Proben läßt mehrere Möglichkeiten offen: Sehr empfindlich, u.U. schon überempfindlich, werden die Versuche sicher auch schon auf geringfügigste Veränderungen der Materialeigenschaften reagieren, wenn man die Schwingbreite sehr nahe der Dauerschwingfestigkeit wählt. Das Ergebnis ist dann allerdings auch mit einer gewissen Unsicherheit belastet, da bei einer derartigen Beanspruchung auch schon Proben des unbehandelten Materials brechen können. Vermindert man die Schwingbreite, gelangt man zwar zu einer besseren Differenzierung, man muß aber in Kauf nehmen, daß geringfügige Schädigungen dann kaum mehr wahrgenommen werden können. In folgerichtiger Anlehnung an die

in [2] und [3] beschriebenen Versuche wurde auch hier eine Schwingbreite von  $\Delta\sigma = 38 \text{ kp/mm}^2$  bei einer Prüffrequenz  $f = 110 \text{ Hz}$  gewählt, also die o.g. zweite Möglichkeit zur Schwingbreitenauswahl vorgezogen.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 8 zusammengestellt. Um einen direkten Vergleich mit den in [2] und [3] analog durchgeführten Arbeiten zu ermöglichen, ist die Abb. 8 mit den entsprechenden Ergebnissen vervollständigt. Anhand der Probennummern innerhalb dieser Abbildung ist eine Zuordnung zu den entsprechenden Spannungskorrosionsversuchen jeweils leicht möglich. Die vollständigen Ergebnisse sind außerdem unter Beschreibung des Korrosionszustandes in Tab. II zusammengestellt. Bei einem Teil der Proben zeigte sich demnach eine Schädigung des Versuchsmaterials durch den Spannungskorrosionsversuch, was sich im Dauerschwingversuch durch eine deutliche Abnahme der Lastspielzahl bis zum Eintreten des Bruches bemerkbar machte.

#### 4.5. Diskussion der Spannungskorrosionsversuche

Wie bereits in [2] ausführlich berichtet, konnten Anzeichen für eine Wasserstoffversprödung in sulfidhaltigen Lösungen hier nicht beobachtet werden, womit jedoch dieser Effekt noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Andererseits wurde offenbar, daß jede anodische Polarisierung die Spannungskorrosion unter Sulfideinfluß intensiv fördert. Eine derartige Polarisierung ist sowohl durch Kontaktelementbildung mit einem edleren Metall als auch durch galvanische oder induktive Einwirkungen denkbar. Die Untersuchungen zeigten weiter, daß eine Herabsetzung der Vorspannung keine diskutable Maßnahme zur Vermeidung von Spannungskorrosion unter Sulfideinfluß darstellen kann, denn erst bei Spannungen  $< 0,3 \sigma_{0,2}$  kann ein wirksamer Schutz erreicht werden. Der Spannungskorrosionsvorgang wird jedoch entscheidend von der Sulfidkonzentration beeinflusst. Er tritt erst beim Erreichen der Sättigungskonzentration ( $C_{S2-} = 0,028 \text{ m/l}$ ) ein und läßt sich demzufolge durch weitere Sulfidzugabe nicht mehr beeinflussen.

Bezüglich der Potentialabhängigkeit verhalten sich Spannungskorrosionsvorgänge unter Sulfid- und Chlorideinfluß ähnlich (vgl. 2 und [3]). Allerdings führen bei Chlorid sowohl Potentialerhöhung als auch Konzentrationserhöhung zu geringeren Standzeiten. Es zeigt sich hier, daß erst bei einer Chloridkonzentration  $\leq 0,01$  m/l keine Spannungskorrosionsgefahr mehr besteht. Damit ist auch die Festlegung der Grenzkonzentration von  $300 \text{ mg Cl}^-$  je Liter Anmachwasser als hinreichend und sinnvoll anzusehen, denn einer Konzentration von  $0,01 \text{ m/l Cl}^-$  entsprechen  $350 \text{ mg/l Cl}^-$ . Auch bei Chlorid ist - wie bei Sulfid - die Herabsetzung der Vorspannung zur Vermeidung von Spannungskorrosionsbrüchen keine praktikable Maßnahme, denn auch bei Vorspannungen von  $0,15 \sigma_{0,2}$  sind noch Brüche zu erwarten.

Im Gegensatz zu den Spannungskorrosionserscheinungen unter Sulfid- und Chlorideinfluß bildet sich bei der Konzentrationsabhängigkeit der Spannungskorrosion unter Nitrategie ein Minimum der Standzeit bei einer kritischen Lösungskonzentration aus. Eine geringere Konzentration als diese bewirkt auch eine geringere Oberflächenkonzentration an  $\text{NO}_3^-$ , wodurch der Angriff verlangsamt wird, bis schließlich die Konzentration so gering wird, daß die durch  $\text{Ca(OH)}_2$  gebildete Passivschicht keine Beeinflussung mehr erfährt, und es zu einer "Beständigkeit" kommt. Für  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen oberhalb des Standzeitminimums wird die Stabilität der durch  $\text{Ca(OH)}_2$  gebildeten Passivschicht dagegen mehr und mehr beeinträchtigt, bis sie schließlich vollständig fehlt; damit geht die Korrosion jedoch von einem lokal gerichteten Angriff, wie er die Spannungskorrosion charakterisiert, in einen allgemeinen korrosiven Angriff der Oberfläche über, der eine Spannungskorrosion ausschließt, weil die Abtragung schneller erfolgt als die Anrißbildung. Es kommt daher für hohe Konzentrationen zu einer erheblichen Verlängerung der Standzeiten, die eine Beständigkeit vortäuschen, denn es erfolgt eine gleichmäßig abtragende Korrosion der Oberfläche.

Betrachtet man die Potentialabhängigkeit der Spannungskorrosion unter Nitrategie (Abb. 3), so kann man feststellen, daß im Ruhpotentialbereich keine Brüche auftreten. Da diese Potentialabhängigkeit mit derjenigen Nitratkonzentration ermittelt wurde,

die zu den geringsten Standzeiten führte, kann aus diesem Ergebnis der allgemeine Schluß gezogen werden, daß in der Praxis unter Nitratswirkung Spannstahlbrüche nicht zu erwarten sind, solange nicht die Karbonatisierung zu einer pH-Wert-Abminderung führt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Beobachtung von U. Nürnberger [31] an anderem Material, daß die Beständigkeit für  $\text{pH} > 12,0$  wesentlich größer ist als bei  $6 \leq \text{pH} \leq 9$ .

Auch unter Nitratsinfluß ist eine Verminderung der Vorspannung keine sinnvolle Maßnahme zur Verhinderung von Schäden (Abb. 4).

Die Erklärung der spannungskorrosionsfördernden Wirkung verschiedener Ionen durch ihre Adsorptionsfähigkeit war ein wesentlicher Bestandteil der theoretischen Vorstellungen in Kap. 3. Diese Vorstellungen lassen sich bevorzugt anhand der Ergebnisse der Bruchuntersuchungen diskutieren: Danach ergibt sich für die hier verwendeten Anionen eine Zunahme der Adsorptionsfähigkeit von  $\text{Cl}^-$  über  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{S}^{2-}$ , wofür z.B. die elektrische Polarisierbarkeit ein Maß ist. Diese Reihenfolge stellt sich jedoch nur bei hoher anodischer Polarisierung ein. Für geringe Potentiale gewinnen die verschiedenen Lagen der Desorptionspotentiale und die Behinderung der Adsorption des  $\text{NO}_3^-$ -Ions - infolge seines großen Durchmessers - an Bedeutung für das Adsorptionsverhalten, so daß es zu Vertauschungen in der Reihenfolge der Adsorptionsneigung kommt. Dadurch stellt sich für den hier interessierenden Potentialbereich eine Zunahme der Adsorptionsfähigkeit von  $\text{NO}_3^-$  über  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{S}^{2-}$  ein, die für  $\text{NO}_3^-$ -Ionen und  $\text{Cl}^-$ -Ionen auch durch Lochfraßuntersuchungen bestätigt werden konnte.

Die starke Adsorptionsfähigkeit des  $\text{S}^{2-}$ -Ions führte also dazu, daß Sulfide - unabhängig von Potential und Konzentration - immer Normalspannungsbrüche hervorriefen. Die geringe Adsorptionsfähigkeit des  $\text{Cl}^-$ -Ions bewirkte dagegen, daß sowohl Potential als auch Konzentration einen wesentlichen Einfluß auf die Ribildung hatten (vgl. [2] und [3]). Nitrate werden vergleichsweise

so schwach adsorbiert, daß unter allen Versuchsbedingungen nur noch reine Scherbrüche auftraten. Entsprechend ihrer unterschiedlichen Adsorptionsfähigkeit führen die hier untersuchten Ionen bei hohen pH-Werten zu unterschiedlich starker Spannungskorrosion. Wie in Kap. 3 erläutert, wird die Inkubationszeit von der Oberflächenkonzentration dieser Ionen bestimmt. Die eigentliche Rißbildung hängt dagegen von der Stärke der adsorptiven Bindung dieser Ionen an die Eisenatome in der Rißspitze ab (vgl. auch [3]). Die stark adsorbierten  $S^{2-}$ -Ionen führen daher zu ausgeprägten Spannungskorrosionsbrüchen, während bei  $Cl^{-}$  und  $NO_3^{-}$  nicht unter allen Bedingungen echte Spannungskorrosion auftreten kann.

## 5. Spannungskorrosion durch Einwirkung von Rostlösern

Innerhalb des Bearbeitungszeitraumes der vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden dem ausführenden Institut Spannstahlschäden - zunächst ungeklärter Ursache - an einem Autobahnbrückenbauwerk im nordeutschen Raum bekannt. Da es sich - was die Auslösung von Spannungskorrosion betraf - um ein völlig neues Einwirkungsmedium handelte und das Ergebnis der Untersuchung bauaufsichtlich von nicht unerheblichem Interesse ist, haben sich die Autoren entschlossen, den hier vorgelegten Bericht um die Ergebnisse dieser letztgenannten Untersuchung zu erweitern.

### 5.1. Ausgangssituation

An einer Spannbetonbrücke waren versehentlich mehrere Spannglieder nicht verpreßt worden. Bis zur Aufdeckung des Schadens war ein Zeitraum von ca. 10 Monaten vergangen. Vor der sofort anzusetzenden, nachträglichen Verpressung der Hüllrohre sollte jedoch der Korrosionszustand der Spannstähle festgestellt werden. Außerdem war beabsichtigt, durch Entnahme einer längeren Spannstahlprobe das Material auf eine eventuell schon eingetretene Abminderung der Dauerschwingfestigkeit zu überprüfen. Bei den betroffenen Stählen handelte es sich um vergüteten Spannstahl St 145/160,  $\emptyset$  12 mm. Zur Probenentnahme am Bauwerk wurde eines



der unverpreßten Spannglieder an seiner tiefsten Stelle zunächst auf eine Länge von 50 cm mit aller Vorsicht geöffnet, um Beschädigungen an den Spanndrähten zu vermeiden. Völlig unerwartet zeigten sich im Bereich der Öffnungsstelle insgesamt 4 Spannstahlbrüche bei insgesamt 12 eingelegten Spanndrähten. Drei dieser Brüche sind in Abb. 9 zu erkennen. Das Hüllrohrinnere und die Spannstähle waren feucht (naßglänzend). Die Stahloberflächen waren korrodiert. Die Berührungsstellen zwischen Spannstahl und Hüllrohr waren durch schwarze Flecken gekennzeichnet. In den Zwickeln zwischen den Spanndrähten (Berührungslinien) zeigte sich eine Linienkorrosion (vgl. Abb. 10).

Die Brüche selbst erwiesen sich als relativ frisch; was aus dem kaum vorhandenen Rostbefall im Vergleich zu den Stahloberflächen geschlossen werden konnte. Alle Brüche hatten Spröbruchcharakter, eine auch nur andeutungsweise vorhandene Einschnürung fehlte. Eine örtliche Fixierung des Bruchausganges war durch die bereits eingesetzte Korrosion der Bruchflächen sehr erschwert. Aufgrund des sich zeigenden makroskopischen Gesamtbildes der Bruchfläche und unter besonderer Berücksichtigung der Lage der Scherlippen war jedoch davon auszugehen, daß die Bruchausgänge jeweils im Bereich der relativ stark ausgeprägten Berührungskorrosion angesiedelt waren.

## 5.2. Experimentelle Untersuchungen

Die im Zugversuch ermittelten mechanischen Kennwerte (vgl. Tab. I) deckten sich mit den Herstellerangaben. Die eingehendere Untersuchung der aus dem Bauwerk entnommenen Proben zeigten neben dem bereits beim Öffnen des Hüllrohres erkannten Oberflächenrost und neben der bereits erwähnten Linienkorrosion zusätzlich stärkere Rostknollen sowie im Bereich der Linienkorrosion stellenweise zahlreiche lochfraßartige Vertiefungen, die Tiefen bis zu 0,6 mm erreichten.

Wegen des nur im begrenzten Umfang vorhandenen Probenmaterials konnten zunächst nur drei Dauerschwingversuche durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse und des allgemeinen Verlaufs der Wöhlerkurven von Spannstählen ließ sich die noch vorhandene Dauerschwingfestigkeit von max.  $10 \text{ kp/mm}^2$  abschätzen. Laut Herstellerangaben besaß dieser Spannstahl eine Dauerschwingfestigkeit größer als  $30 \text{ kp/mm}^2$ . Die zusätzlich durchgeführten Spannungskorrosionsversuche in siedenden Kalziumnitratlösungen ergaben zwar relativ eine etwas höhere Spannungsrißkorrosionsempfindlichkeit gegenüber vergleichbaren Materialien, einen deutlichen Hinweis auf die Ursachen der beim Öffnen des Hüllrohres vorgefundenen Spannstahlbrüche konnten aber weder die Versuche zur Spannungskorrosionsempfindlichkeit noch die Ergebnisse der anderen Untersuchungen liefern.

Unmittelbar nach Abschluß der vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurde bekannt, daß das betroffene Hüllrohr fünf Tage vor dem Öffnungstermin irrtümlicherweise zunächst mit einem handelsüblichen Rostlöser und anschließend mit Wasser durchgespült worden war. Diese Maßnahme war versuchsweise dazu gedacht, den vermuteten und durch die 10-monatige, ungeschützte Lagerung der Stähle im Hüllrohr hervorgerufenen Rost von den Spannstählen abzulösen, um so einen besseren Verbund zwischen Verpreßmörtel und den nichtprofilierten Spannstählen zu erreichen. Bei dem verwendeten Rostlöser handelte es sich um eine wässrige, alkoholische Lösung mit einer aktiven THIO-Gruppe. Die Lösung reagierte schwach sauer und sollte geeignet sein, Rost von Stahlteilen im Tauchbad völlig abzulösen bzw. durch mehrmaliges Behandeln infolge einer Rostumwandlung den Stahl auf die Dauer von Monaten vor einem Weiterrosten zu schützen.

Nach Bekanntwerden dieser Tatsachen wurde - auch wegen der Ermangelung sonstiger plausibler Erklärungen für die aufgetretenen Spannstahlbrüche - dem Verdacht nachgegangen, die Behandlung mit dem Rostlöser könne Ursache der Brüche sein. Im Laborversuch

sollten daher die folgenden Fragen geklärt werden:

- a) Ist der Rostlöser in der Lage - auch kurzfristig - die im Bereich der Berührungskorrosion vorgefundenen Lochfraßnarben hervorzurufen?
- b) Kann der eingesetzte Rostlöser in Verbindung mit den vorgefundenen Rostnarben als spannungsrißkorrosionsfördernd angesehen werden?

Zur Beantwortung der unter a) aufgeworfenen Fragestellung wurden die Oberflächen zweier aneinandergebundener frischer Spannstahlproben regelmäßig mit unterschiedlich stark verdünnten Lösungen des Rostlösers immer an den gleichen Stellen betrichen. In diese Behandlung wurde auch der Zwickel zwischen den beiden Stählen einbezogen. Um ein Verdunsten der Prüflösung zu vermeiden wurden die Proben bei einer relativen Luftfeuchte  $RF > 90 \%$  gelagert. Auch nach einer Gesamteinwirkungszeit von zwei Wochen zeigten sich unabhängig von der Konzentration der Lösung keine Lochfraßerscheinungen. Die an den aus dem Bauwerk entnommenen Stahlproben aufgetretenen Lochfraßnarben waren also eine Folge der nahezu einjährigen, ungeschützten Lagerung im feuchten Hüllrohr.

Der unter b) aufgeworfenen Problematik wurde an mit Rostlöser behandelten und unbehandelten, gekerbten Proben nachgegangen. Hier sollte also auch geklärt werden, ob die relativ schlechten Dauerschwingergebnisse an den aus dem Bauwerk entnommenen Stahlproben ihre alleinige Ursache in der Kerbwirkung der Korrosionsnarbe hatten, oder ob eine Mitwirkung des Rostlösers angenommen werden mußte. Zwei Möglichkeiten eines Rostlösereinflusses waren zumindest theoretisch nicht auszuschließen:

- b1) Die im Hüllrohr der Einwirkung des Rostlösers ausgesetzten gespannten Drähte werden versprödet, wodurch die Dauerschwingfestigkeit der mit Korrosionsnarben behafteten Drähte herabgesetzt wird.

- b2) Die am Draht und auch in der Umgebung der den Dauerbruch auslösenden Narben vorhandenen Rostlöserrückstände setzten die Dauerfestigkeit herab.

Zum Punkt b1) ist zu sagen, daß im Zugversuch keine Versprödung des Spannstahls nachgewiesen werden konnte, die ermittelten Werte entsprachen den Herstellerangaben. Zur Überprüfung des Punktes b2) wurden vergleichend zehn Dauerschwingversuche an gekerbten Proben durchgeführt, die in der unten beschriebenen Weise vorbehandelt waren (vgl. auch Tab. IV). Das Probenmaterial wurde vom Spannstahlhersteller bereitgestellt. Von den zehn in gleicher Weise gekerbten Proben (Kerbtiefe: 0,35 mm; Kerbwinkel:  $60^\circ$ ) wurden drei unbehandelt belassen, zwei vor den Dauerschwingversuchen 96 Stunden im Prüfbereich destilliertem Wasser, drei konzentrierter Rostlöserlösung und zwei einer verdünnten Lösung des Rostlösers ausgesetzt. Die Prüfung erfolgte bei einer Oberspannung von  $\sigma^0 = 0,55 \sigma_B$  und einer Schwingbreite  $\Delta\sigma = 15 \text{ kp/mm}^2$ . Die Ergebnisse der Dauerschwingversuche sind in Tab. III dargestellt. Aus der Tabelle wird sofort deutlich, daß die mit Rostlöser behandelten, gekerbten Proben wesentlich anfälliger gegenüber einer Dauerschwingbeanspruchung waren als die mit Wasser behandelten bzw. unbehandelten Proben. Die Konzentration des einwirkenden Rostlösers war hier offenbar nur von untergeordnetem Einfluß, denn auch die verdünnte Lösung wirkte dauerfestigkeitsmindernd.

Diese vergleichenden Laboruntersuchungen an unbehandelten und mit Rostlöser behandelten Spannstahlproben führten zu folgenden Schlüssen:

- a) Narbenartige Vertiefungen können durch die kurzfristige Einwirkung des Rostlösers nicht hervorgerufen werden.
- b) Die beim Öffnen des Hüllrohres vorgefundenen Brüche sind Spannungskorrosionsbrüche und hatten ihre Ursache in der Rostlöserspülung.

- c) Die ungünstigen Ergebnisse der Dauerschwingversuche an den Bauwerksproben sind in erster Linie der Kerbwirkung der vorhandenen Korrosionsnarben im Bereich der Linienkorrosion in Verbindung mit der Rostlöserspülung zuzuschreiben.

## 6. Zusammenfassung

Die hier berichteten Ergebnisse des 3. Abschnittes vervollständigen die bereits unter [1], [2], und [3] beschriebenen Untersuchungen und schließen zugleich das Forschungsvorhaben "Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Spannstählen bei hohen pH-Werten" ab. Die vorliegenden Arbeiten befaßten sich mit den Mechanismen der Spannungskorrosion von Spannstählen in alkalischen Medien (pH 12,6) unter dem Einfluß der spannungskorrosionsfördernden Ionen  $S^{2-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ; besonderes Augenmerk wurde dabei der Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf das Verhalten der Stähle in Beton geschenkt. Die Experimente bestätigen, daß die spannungskorrosionsfördernde Wirkung der o.g. Ionen mit der Stärke ihrer adsorptiven Bindung an die Eisenatome zunimmt.

Speziell für die Klärung der Spannungskorrosionsvorgänge bei Anwesenheit von Sulfiden, Chloriden und Nitraten im Beton liefern die durchgeführten Untersuchungen den folgenden Beitrag:

- Sulfide können bei Sättigung des Betonporenelektrolyten mit CaS zu anodisch ablaufenden Spannungskorrosionsbrüchen der Spannstähle führen.
- Bei Anwesenheit von Chloriden ist für Chloridkonzentrationen  $>0,01 \text{ m/l}$  ( $= 350 \text{ mg } Cl^{-}/l$ ), bezogen auf das Anmachwasser, mit Spannungskorrosionsbrüchen zu rechnen. Insofern erscheint die Begrenzung des Chloridgehaltes im Anmachwasser für Spannbeton auf maximal  $300 \text{ mg } Cl^{-}/l$  als ausreichende Festlegung zum Schutz gegen Spannungskorrosion, wenn gleichzeitig ausgeschlossen ist, daß Chloride aus anderen Quellen zugeführt werden.

- Für die untersuchten Spannstähle ist eine Spannungskorrosion bei Anwesenheit von Nitraten im Beton nicht zu erwarten. Höhere Nitratkonzentrationen als  $0,1 \text{ m NO}_3^-/\text{l}$ , bezogen auf das Anmachwasser, führen jedoch zur Zerstörung der Passivschicht und zu einer gleichmäßig abtragenden Korrosion, die schließlich den Bruch des Spannstahls infolge der aufgetretenen Querschnittsverminderung nach sich zieht.


Eine zusätzlich durchgeführte Untersuchung führt zu dem wichtigen Ergebnis, daß vor der Anwendung eines Rostlöser zur Entrostung bereits eingebauter und gespannter aber noch unverpreßter Spannglieder unbedingt eine entsprechende Eignungsprüfung durchgeführt werden sollte, da wenigstens eine gewisse Gruppe derartiger Rostlöser schon nach sehr kurzen Einwirkungszeiten zu Spannungskorrosionsbrüchen führen können.

Der Direktor



(o.Prof. K. Kordina)

Die Sachbearbeiter



(Dr.-Ing. J. Neisecke)



(Dr.-Ing. G. Rieche)

Braunschweig, den 15.2.1976

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] G. Rehm, G. Rieche      Untersuchungen über Versprödungs- und Spannungsrißkorrosion an Spannstählen bei hohen pH-Werten, 1. Abschnitt; Abschlußbericht 614/9054/5 vom 20.4.1971 des Instituts für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der TU Braunschweig
- [2] G. Rehm, G. Rieche      Untersuchungen über Versprödungs- und Spannungsrißkorrosion an Spannstählen bei hohen pH-Werten, 2. Abschnitt; Abschlußbericht 614/9054/6 (auch Nr. 9542) vom 22.4.1975 des Instituts für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der TU Braunschweig
- [3] G. Rehm, G. Rieche      Untersuchungen über die Gefährdung von Spannstählen durch Spannungs-korrosion unter Chlorideinwirkung bei hohen pH-Werten. Abschlußbericht 9544/1 vom 12.5.1975 des Instituts für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der TU Braunschweig
- [4] H. Kaesche      Werkstoffe und Korrosion 21(1970)185
- [5] H. Kaesche      Arch. Eisenhüttenw. 30(1965)911
- [6] H. Grubitsch,  
H. Miklautz,  
F. Hilbert      Werkstoffe und Korrosion 21(1970)485
- [7] L. Guiliani      La metallurgia italiana 10(1970)394

- [8] G. Rehm                      Korrosion von Spannstählen,  
FIP Symposium on Steel for Prestressing,  
Madrid 1968
- [9]                                  CUR-Report 40  
Cases of damage due to corrosion of  
prestressing steel.  
Netherlands Committee of Concrete  
Research, July 1971
- [10] F. Leonhard und              Gefährdung von Spannstählen durch  
L. Graf                              Korrosion; in  
F. Leonhard: Spannbeton für die Praxis;  
Verlag Wilhelm Ernst u. Sohn  
Berlin 1962
- [11] R. A. De Stryker              Corrosion des aciers de précontrainte.  
FIP Symposium on Steel for Prestressing,  
Madrid 1968
- [12] M. Brachet                      Annales de l'Inst. Techn. du Bâtiment  
et des Travaux Publics  
23(1970)No.267-268; S. 83-100
- [13] G. Rehm                        Betonstein-Zeitung 29(1963)651
- [14] F. K. Naumann und              Arch. Eisenhüttenw. 32(1961)89  
A. Bäumel
- [15] D. Briesemann                      Betonstein-Zeitung 38(1969)593
- [16] G. Rehm und                      Untersuchungsbericht Nr. 952/1,3  
W. Bödeker                              des Institut für Baustoffkunde und  
Stahlbetonbau der TU Braunschweig
- [17] G. Rehm und                      Untersuchungsbericht Nr. 952/2  
U. Nürnberger                              des Institut für Baustoffkunde und  
Stahlbetonbau der TU Braunschweig



- [18] H. R. Müller                      Schweizer. Bauzeitung 87(1969)403
- [19] J. H. van Loenen                  Wire Failure in Prestressing Steel  
    und C. F. Etienne              caused by Hydrogen Embrittlement  
                                    FIP Symposium on Steel for Prestressing,  
                                    Madrid 1968
- [20] L. Löbel                          Die Bautechnik 4(1971)125
- [21] F. l'Allemand                    Der Bauingenieur 38(1963)322
- [22] J. Mouy et M. M. Mary          Annales de l'Inst. Techn. du Bâtiment  
                                    et des Travaux Publics 170(1962)132
- [23] F. K. Naumann und              Arch. Eisenhüttenw. 30(1959)233  
    W. Carius
- [24] F. K. Naumann und              Arch. Eisenhüttenw. 30(1959)361  
    W. Carius
- [25] F. K. Naumann                  Stahl und Eisen 87(1967)146
- [26] E. E. Hofmann,                  Arch. Eisenhüttenw. 39(1968)677  
    E. Martin, H. Küpper
- [27] W. Czernin                      Zementchemie für Bauingenieure  
                                    Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1964
- [28] H. G. Smolczyk und              Werkstoffe und Korrosion 22(1971)856  
    P. Gunkel
- [29] H.-J. Engell,                    Die Spannungskorrosion von Weicheisen  
    A. Bäuml und                    in Kalziumnitrat-Lösungen  
    K. Bohnenkamp                  Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen 1964

- [30] G. Rehm und                      Stahl und Eisen 91(1971)689  
U. Nürnberger
- [31] U. Nürnberger                      Dissertation Braunschweig 1972
- [32] G. Rehm und                      Cement XXIV(1972)3,106  
U. Nürnberger
- [33] W. Lehnert                      Draht-Welt 51(1965)167
- [34] W. Rädcker und                      Stahl und Eisen 76(1956)1616  
H. Gräfen
- [35] F. K. Naumann und                      Arch. Eisenhüttenw. 30(1959)283  
W. Carius
- [36] E. Snape                      Br. Corr. J. 4(1969)253
- [37] J. D. Fast und                      Philips' Techn. Rundschau  
D. J. van Ooijen                      24(1962)229 und 263
- [38] E. A. Steigerwald,                      Trans. Metal. Soc. AIME  
F. W. Scheller und                      218(1960)832 und 221(1961)877  
A. R. Troiano
- [39] A. Bäumel und                      Arch. Eisenhüttenw. 32(1961)379  
H.-J. Engell
- [40] H. Wiegand,                      Werkstoffe und Korrosion 33(1971)612  
F. W. Wirth,  
R. Naumann und  
H. Speckhardt
- [41] H. Gerischer                      Werkstoffe und Korrosion 8(1957)394
- [42] H.-J. Engell und                      Werkstoffe und Korrosion 20(1969)281  
M. O. Speidel

- [43] M. F. Dean, Corrosion 23(1967)192  
F. H. Beck und  
R. W. Staehle
- [44] H. Spähn und Werkstoffe und Korrosion 20(1969)733  
U. Steinhoff
- [45] W. Prause und Werkstoffe und Korrosion 22(1971)421  
H.-J. Engell
- [46] Z. Szklarska - Werkstoffe und Korrosion 22(1971)780  
Smialowska
- [47] T. N. Andersen und Principles of Electrode Kinetics  
H. Eyring in Eyring, Henderson und Jost:  
"Physical Chemistry an advanced  
Treatise" Band IX A  
Academic Press New York - London 1970
- [48] I. L. Rosenfeld und Z. physik. Chemie 215(1960)25  
W. P. Maximtschuk
- [49] H. Gräfen Werkstoffe und Korrosion 20(1969)305

# 8. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

|                 |                                                |                                                       |
|-----------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $\sigma$        | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | allg. Probenspannung                                  |
| $\sigma_{0,01}$ | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | Elastizitätsgrenze (0,01 - Dehngrenze)                |
| $\sigma_{0,2}$  | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | Streckgrenze (0,2 - Dehngrenze)                       |
| $\sigma_B$      | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | Zugfestigkeit                                         |
| $\delta_{10}$   | $\left[ \frac{\text{mm}}{\text{mm}} \right]$   | Bruchdehnung                                          |
| $\delta_{gl}$   | $\left[ \frac{\text{mm}}{\text{mm}} \right]$   | Gleichmaßdehnung                                      |
| $\psi$          | $\left[ \frac{\text{mm}}{\text{mm}} \right]$   | Brucheinschnürung                                     |
| E-Modul         | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | Elastizitätsmodul                                     |
| d               | $\left[ \text{mm} \right]$                     | Durchmesser                                           |
| q               | $\left[ \text{mm}^2 \right]$                   | Querschnitt                                           |
| D               | $\left[ \text{mm} \right]$                     | Biegeradius                                           |
| $\sigma^o$      | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | Oberspannung (Dauerschwingversuche)                   |
| $\Delta\sigma$  | $\left[ \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$ | Schwingbreite (Dauerschwingversuche)                  |
| n               |                                                | Lastspielzahl (Dauerschwingversuche)                  |
| f               | $\left[ \text{Hz} \right]$                     | Prüffrequenz im Dauerschwingversuch                   |
| $F_o$           | $\left[ \text{mm}^2 \right]$                   | Gesamtbruchfläche                                     |
| $F_N$           | $\left[ \text{mm}^2 \right]$                   | Normalspannungsbruchfläche                            |
| $\tau$          | $\left[ \text{h} \right]$                      | Standzeit bis zum Bruch                               |
| $P_o$           | $\left[ \text{kp} \right]$                     | Nennlast                                              |
| C               | $\left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$     | Konzentration in Gramm/Liter                          |
| U               | $\left[ \text{mV} \right]$                     | Potential, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode |

## 9. Tabellen und Abbildungen

Tab. I: Mechanische Kennwerte der Versuchswerkstoffe

| Kapitel | d    | q                  | $\sigma_{0,01}$       | $\sigma_{0,2}$        | $\sigma_B$            | $\delta_{10}$ | $\delta_{gl}$ | E-Modul                               | Biegezahl <sup>+) </sup> | $\psi$ |
|---------|------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------|--------|
|         | [mm] | [mm <sup>2</sup> ] | [kp/mm <sup>2</sup> ] | [kp/mm <sup>2</sup> ] | [kp/mm <sup>2</sup> ] | [%]           | [%]           | 10 <sup>4</sup> [kp/mm <sup>2</sup> ] |                          | [%]    |
| 1 - 4   | 5,25 | 21,6               | 143                   | 157                   | 167                   | 6,8           | 2,6           | 2,006                                 | 9,3                      | 49     |
| 5       | 12   | 452                | 141                   | 156                   | 165                   | 7,5           | 3,2           | 2,050                                 | -                        | 44     |

<sup>+)</sup>  nach DIN 51 211 mit D = 5 d

Tab. II: Ergebnisse der Dauerschwingversuche nach den Spannungskorrosionsversuchen;

$$\sigma^0 = 0,55\sigma_B; \Delta\sigma = 38 \text{ kp/mm}^2$$

| Nr.gem.<br>Abb. 28 | Korrosionsversuch<br>gem. Abb. in Lit. | Kurzbezeichnung des<br>Korrosionsversuches | n                   | Korrosionszustand                                                                 |
|--------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1                  | 6                                      | [2] Pot.-Abh./Sulfide                      | $>2,108 \cdot 10^6$ | keine Korrosion                                                                   |
| 2                  | 10, 11                                 | [2] Konz.-Abh./Sulfide                     | $0,211 \cdot 10^6$  | geringe Korrosion ohne<br>erkennbare Querschnittsabnahme                          |
| 3                  | 10                                     | [2] Konz.-Abh./Sulfide                     | $>3,076 \cdot 10^6$ | keine Korrosion                                                                   |
| 4                  | 10                                     | [2] Konz.-Abh./Sulfide                     | $>2,177 \cdot 10^6$ | keine Korrosion                                                                   |
| 5                  | 10                                     | [2] Konz.-Abh./Sulfide                     | $0,116 \cdot 10^6$  | geringe Korrosion ohne<br>erkennbare Querschnittsabnahme                          |
| 6                  | 9                                      | [2] Vorsp.-Abh./Sulfide                    | $0,023 \cdot 10^6$  | Lochfraßkorrosion                                                                 |
| 7                  | 9                                      | [2] Vorsp.-Abh./Sulfide                    | $0,102 \cdot 10^6$  | leichte Rostbildung zwischen<br>den Rippen ohne erkennbare<br>Querschnittsabnahme |
| 8                  | 3                                      | [3] Konz.-Abh./Chloride                    | $0,060 \cdot 10^6$  | Lochfraß mit kleinen gleichmäßig<br>verteilten Löchern                            |
| 9                  | 4                                      | [3] Pot.-Abh./Chloride                     | $0,066 \cdot 10^6$  | geringfügiger lokaler Angriff                                                     |
| 10                 | 2                                      | hier Konz.-Abh./Nitrate                    | $0,108 \cdot 10^6$  | geringe gleichmäßige Korrosion                                                    |
| 11                 | 3                                      | hier Pot.-Abh./Nitrate                     | $0,025 \cdot 10^6$  | Lochfraßkorrosion                                                                 |
| 12                 | 3                                      | hier Pot.-Abh./Nitrate                     | $0,052 \cdot 10^6$  | Lochfraßkorrosion                                                                 |

Tab. III: Dauerschwingversuche an gekerbten und mit Rostlöser behandelten Proben

| Probe Nr. | behandelt mit                                        | Behandlungszeit [h] | Lastspielzahl n     |
|-----------|------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1         | unbehandelt                                          | -                   | $> 2 \times 10^6$   |
| 2         | unbehandelt                                          | -                   | $> 2 \times 10^6$   |
| 3         | unbehandelt                                          | -                   | $> 2 \times 10^6$   |
| 4         | H <sub>2</sub> O-dest                                | 96                  | $> 2 \times 10^6$   |
| 5         | H <sub>2</sub> O-dest.                               | 96                  | $> 2 \times 10^6$   |
| 6         | Rostlöser<br>unverdünnt                              | 5                   | $0,251 \times 10^6$ |
| 7         |                                                      | 5                   | $0,285 \times 10^6$ |
| 8         |                                                      | 5                   | $0,027 \times 10^6$ |
| 9         | Rostlöser verdünnt<br>mit H <sub>2</sub> O<br>1 : 10 | 5                   | $0,036 \times 10^6$ |
| 10        |                                                      | 5                   | $0,586 \times 10^6$ |



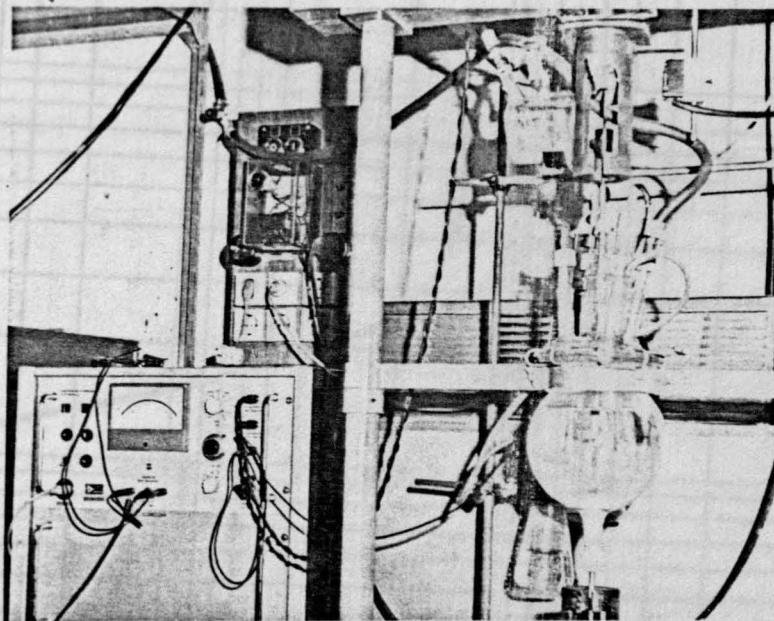
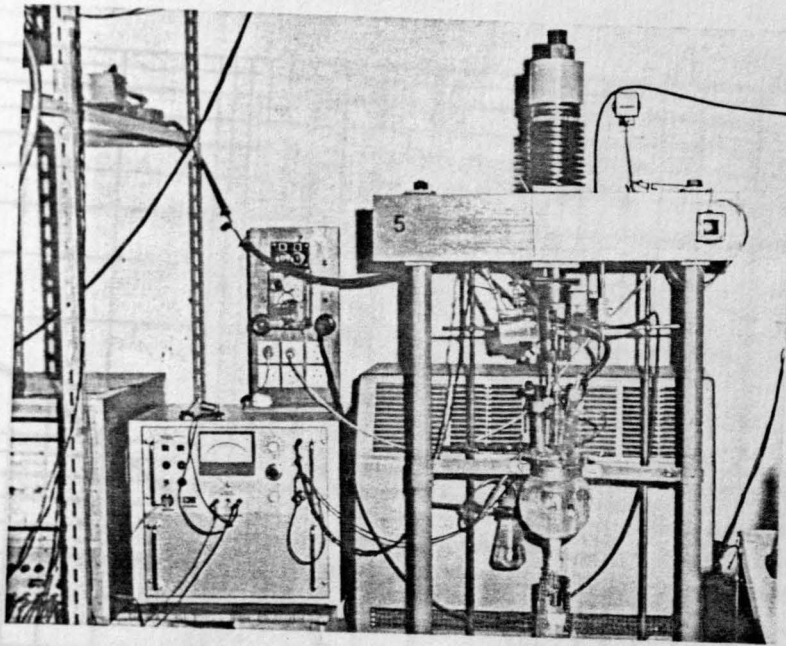


Abb. 1 Gesamt- und Teilansicht der Versuchsanordnung  
für die Spannungskorrosionsprüfung

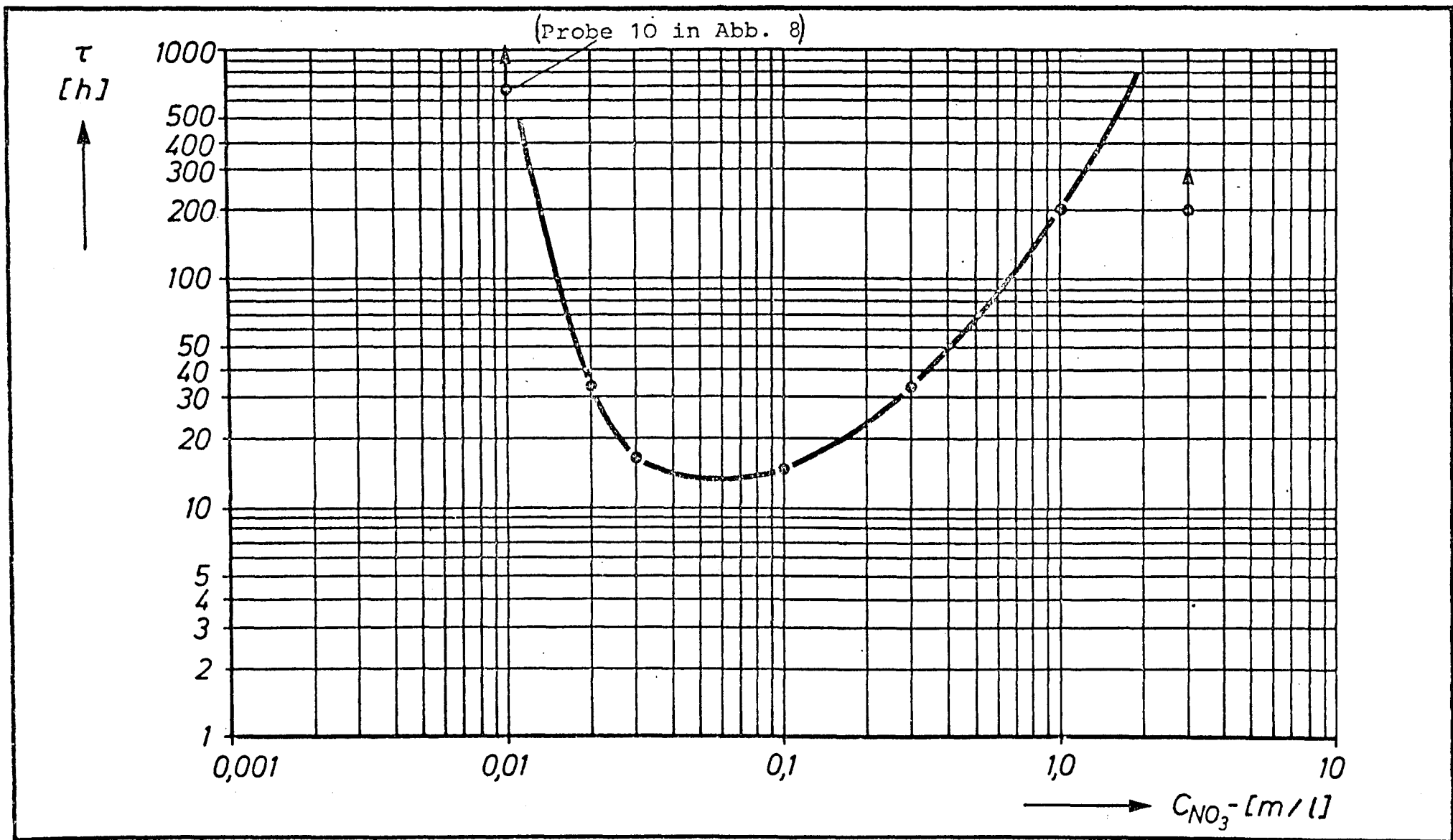


Abb. 2 Abhängigkeit der Standzeit von der Nitratkonzentration in gesättigter  $Ca(OH)_2$ -Lösung mit  $O_2$ -Sättigung.  $\sigma = 0,85 \sigma_{O_2}$ ,  $U = +950$  mV.

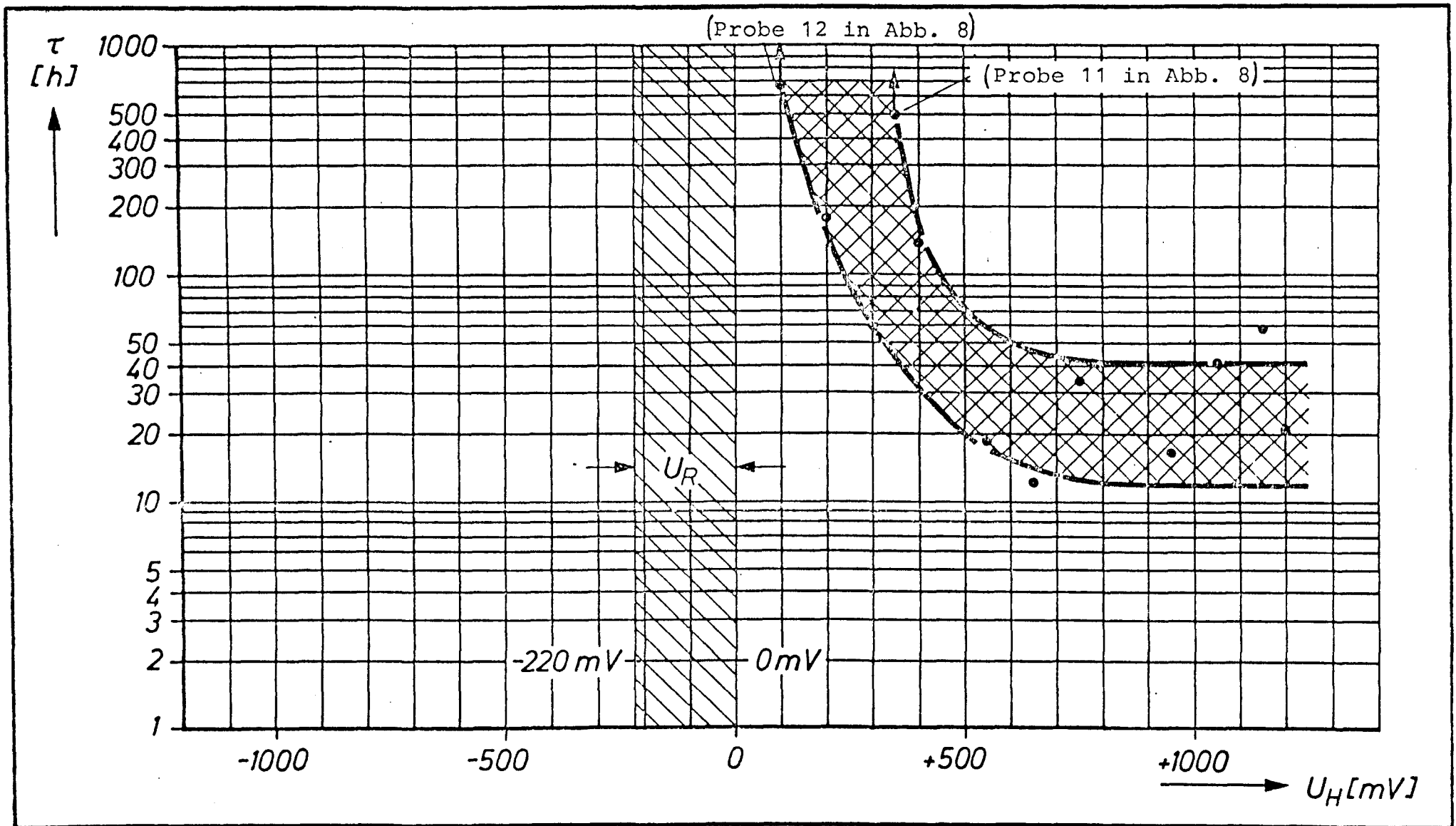


Abb. 3 Potential-Standzeit-Kurve bei gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit  $0,03 \text{ Grammoll } (\text{NO}_3)^-/\text{l}$  und  $\text{O}_2$ -Sättigung.  $G = 0,85 G_{0,2}$ .

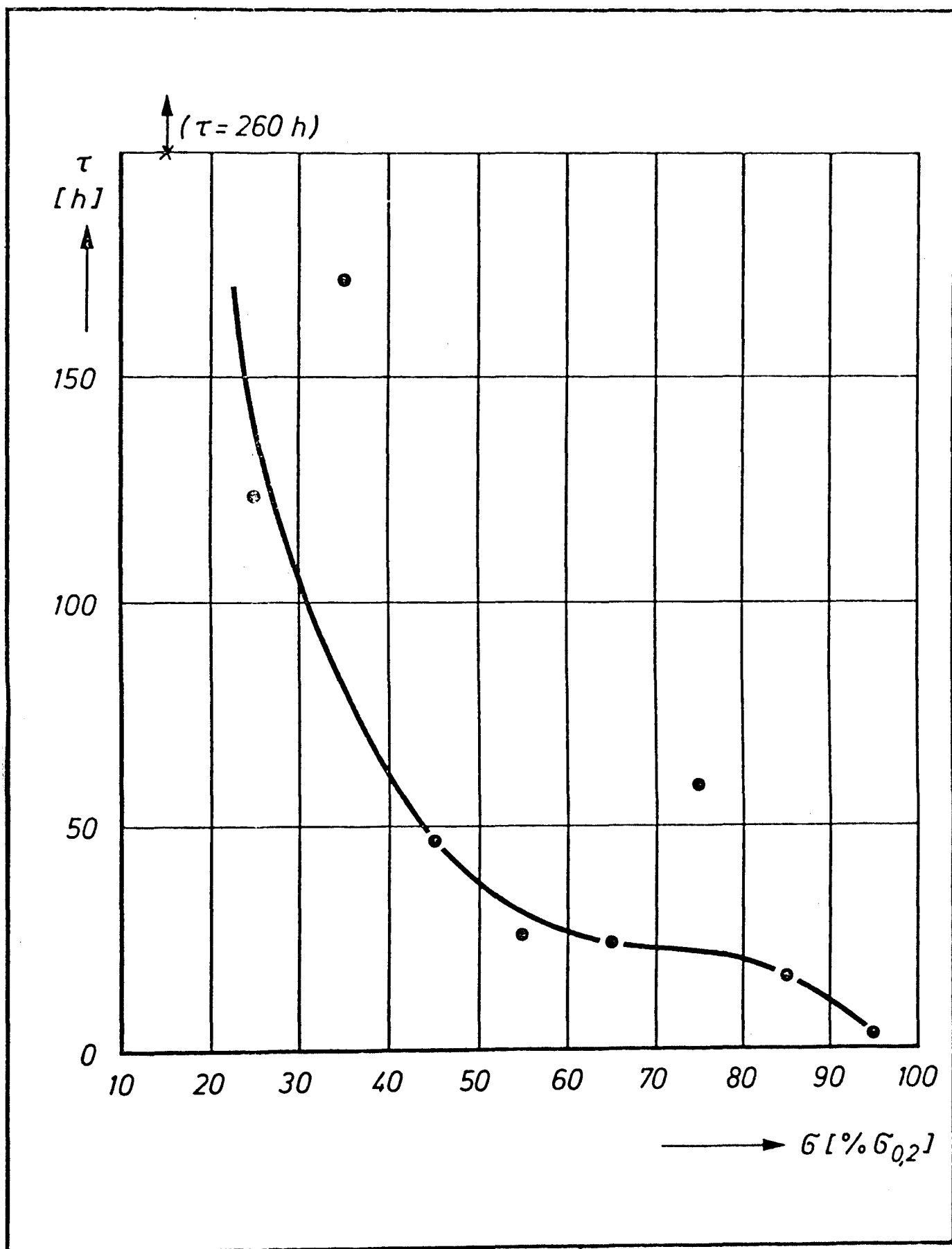
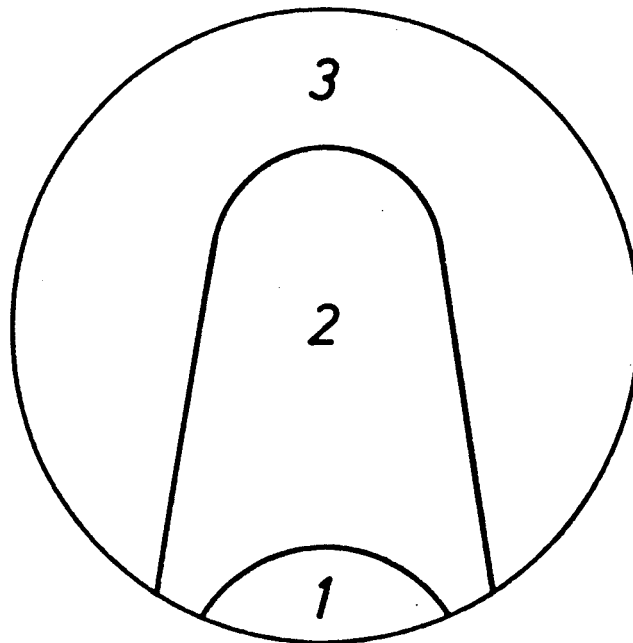


Abb. 4 Abhängigkeit der Standzeit von der Vorspannung unter Nitratreinfluss.  
 Prüflösung: Gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit  $0,03 \text{ Grammoll } (\text{NO}_3)^- / \text{l}$   
 und  $\text{O}_2$ -Sättigung. Probenpotential  $U = +950 \text{ mV}$ .



- 1 Bruchausgang (Anriß infolge Spannungskorrosion)
- 2 Normalspannungsbruch
- 3 Scherlippenbereich

Abb. 5 Schematische Darstellung der verschiedenen Bereiche einer Bruchfläche eines infolge Spannungskorrosion bei pH 12,6 gebrochenen Spannstahls.



Abb. 6 Reiner Scherlippenbruch als Folge einer Spannungskorrosion unter Nitratsinfluß in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung



Abb. 7 Gleichmäßige Oberflächenabtragung eines Spannstahls durch Korrosion unter Einwirkung von Nitraten in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung.

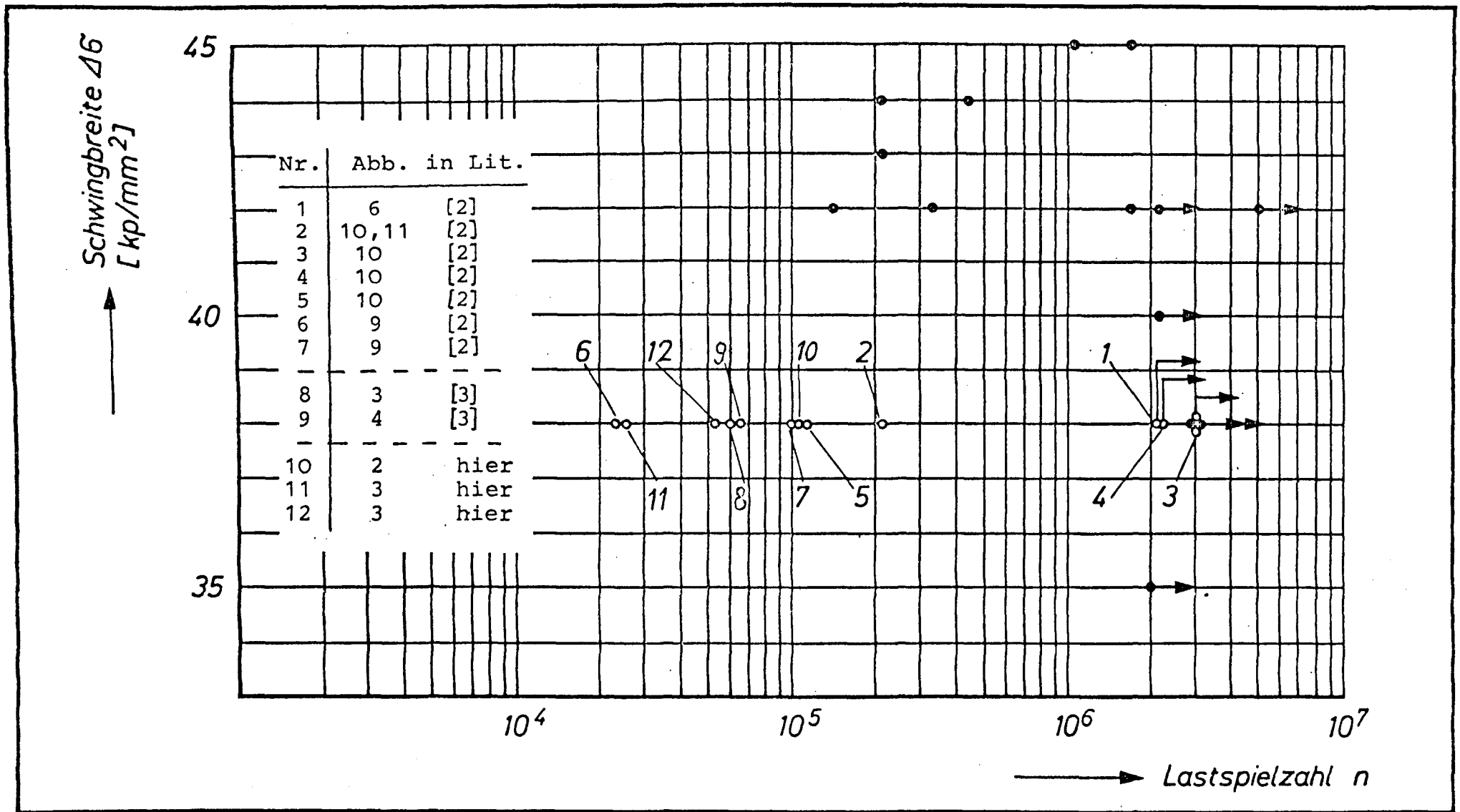


Abb. 8 Lastspielzahl  $n$  in Abhängigkeit von der Schwingbreite  $\Delta\sigma$ .  
 ● ohne Spannungskorrosionsversuch vor dem Dauerschwingversuch  
 ○ nach verschiedenen Spannungskorrosionsversuchen



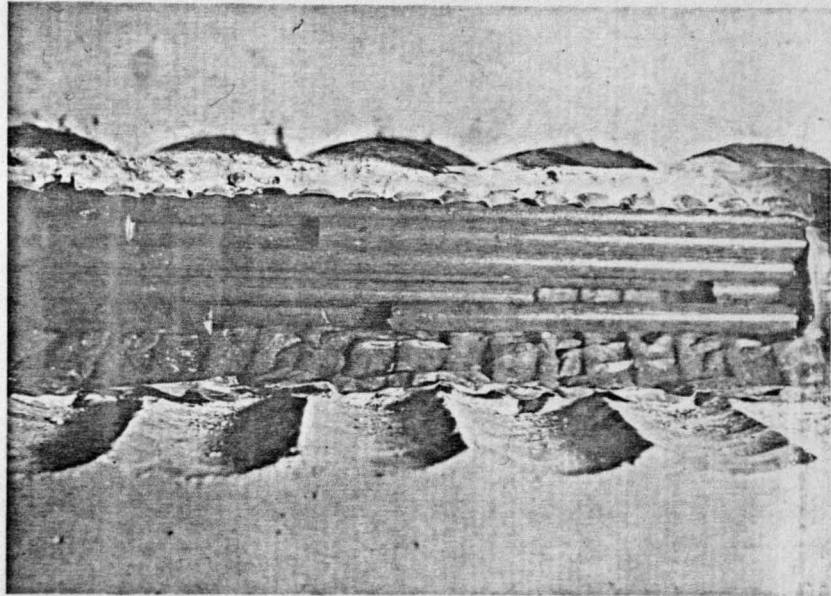


Abb. 9 Spannungskorrosionsbrüche infolge kurzzeitiger Einwirkung eines Rostlösers

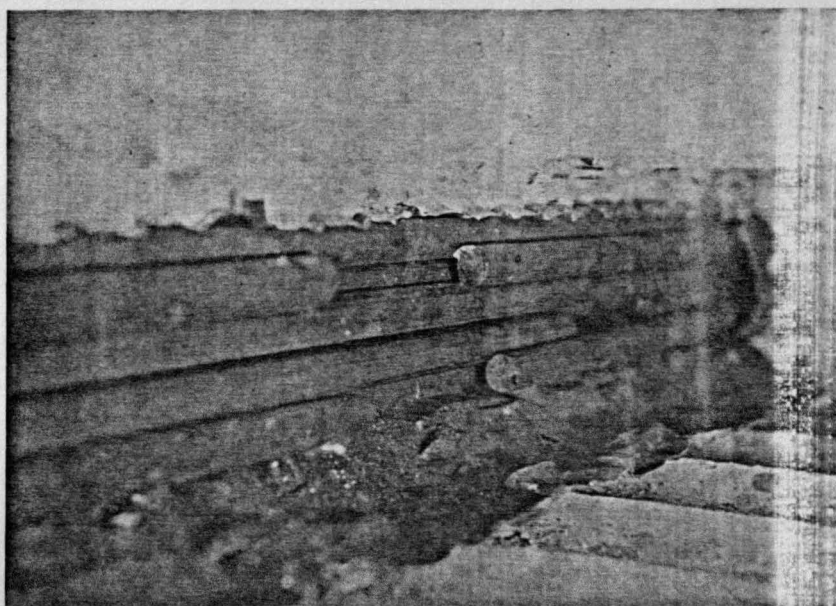


Abb. 10 Wie Abb. 9; hier ist außerdem die "Linienkorrosion" längs der Berührungslinien der Spannstähle untereinander deutlich zu erkennen.